

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-511110

(43) 公表日 平成11年(1999) 9月28日

(51) IntCl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 28/18

C 0 4 B 28/18

B 2 8 B 1/42

B 2 8 B 1/42

1/52

1/52

// (C 0 4 B 28/18

14:06

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-509614  
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 8月20日  
 (85) 翻訳文提出日 平成10年(1998) 2月24日  
 (86) 国際出願番号 PCT/AU96/00622  
 (87) 国際公開番号 WO97/08111  
 (87) 国際公開日 平成9年(1997) 3月6日  
 (31) 優先権主張番号 PN5040  
 (32) 優先日 1995年8月25日  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

(71) 出願人 ジェイムズ ハーディ リサーチ プロブ  
 ライアトリー リミテッド  
 オーストラリア連邦、2000 ニューサウス  
 ウェールズ州、シドニー、ヨーク ストリ  
 ート 65  
 (72) 発明者 ナジ、バジル タハ  
 オーストラリア連邦、2150 ニューサウス  
 ウェールズ州、パラマッタ、キング スト  
 リート 4/11  
 (74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント調合物

(57) 【要約】

本発明は、セメント系材料、ケイ酸質材料と脱ヒドロキ  
 シル化粘土鉱物とからなり、オートクレーブ養生された  
 セメント系生成物製造用乾燥調合物を調合するための調  
 合物に関する。

## 【特許請求の範囲】

1. セメント系材料；

ケイ酸質材料；および

脱ヒドロキシル化粘土鉱物

からなり、オートクレーブ養生されたセメント系生成物の製造用乾燥調合物。

2. ケイ酸質材料が乾燥調合物の合計重量基準で10～80重量％存在する請求の範囲第1項記載の調合物。

3. ケイ酸質材料が粉碎された砂または石英微粉末である請求の範囲第1項または第2項記載の調合物。

4. ケイ酸質材料が1～50 $\mu$ mの平均粒子径を有する請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の調合物。

5. セメント系材料が乾燥調合物の合計重量基準で10～80重量％存在する請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の調合物。

6. セメント系材料がセメントおよび／または石灰および／または石灰含有材料である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の調合物。

7. セメント系材料が1～50 $\mu$ mの平均粒子径を有する請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の調合物。

8. 脱ヒドロキシル化粘土鉱物が脱ヒドロキシル化カオリン、脱ヒドロキシル化ベントナイト、脱ヒドロキシル化モンモリロナイト、脱ヒドロキシル化白雲母または脱ヒドロキシル化金雲母である請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の調合物。

9. 脱ヒドロキシル化粘土鉱物が脱ヒドロキシル化カオ

リンである請求の範囲第8項記載の調合物。

10. 脱ヒドロキシル化粘土鉱物が乾燥調合物の合計重量基準で0.25～30重量％存在する請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の調合物。

11. 脱ヒドロキシル化粘土鉱物が1～50 $\mu$ mの平均粒子径を有する請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の調合物。

12. 繊維状材料をさらに含有する請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載

の調合物。

13. 繊維状材料がセルロース、アスベスト、ミネラルウール、スチールファイバー、合成ポリマー、ガラス、セラミックまたはカーボンから選ばれるものである請求の範囲第12項記載の調合物。

14. 繊維状材料が0～800CSFのろ水度を有するセルロースである請求の範囲第13項記載の調合物。

15. 乾燥調合物の合計重量基準で25重量%までの量の繊維状材料が存在する請求の範囲第12項～第14項のいずれかに記載の調合物。

16. 無機酸化物、無機水酸化物、無機粘土、金属酸化物、金属水酸化物、難燃剤、増粘剤、シリカヒューム、アモルファスシリカ、着色剤、顔料、防水剤、滅水剤、硬化調節剤、硬化剤、ろ過助剤、可塑剤、分散剤、発泡剤、凝集剤、防水剤、密度調節剤またはほかの加工助剤から選ばれたそのほかの添加剤のうちの少なくとも1種をさらに含有する請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載の調合物。

17. セメント系材料；

ケイ酸質材料；

脱ヒドロキシル化粘土鉱物；

水；および

適宜そのほかの添加剤からなり、オートクレーブ養生されたセメント系生成物の製造用水性調合物。

18. オートクレーブ養生されたセメント系生成物を形成する方法であり、

セメント系材料、ケイ酸質材料、脱ヒドロキシル化粘土鉱物および適宜そのほかの添加剤を水に添加してスラリーを生成し；

スラリーを脱水して未養生成形品を成形し；

適宜成形品をプレスし；そして

オートクレーブ中で成形品を養生させる方法。

19. 該生成物がさらに繊維状材料を含有する請求の範囲第18項記載の方法。

20. 該未養生成形品が成形後プレスを用いるかまたは用いずにハッシュシート

法、マツターパイプ法、マグナーニシート法、射出成形、押出し、手動レイアップ、モールディング、キャスティング、フィルタープレス、フローオンマシンまたはロール成形のうちの少なくとも一つの方法によってスラリーから形成されたものである請求の範囲第18項または第19項記載方法。

21. 該未養生成形品を養生前に予備養生する請求の範囲第18項～第20項のいずれかに記載の方法。

22. 該成形品を蒸気加圧された容器内において120～200℃で3～30時間オートクレーピングによって養生させる請求の範囲第18項～第21項のいずれかに記載の方法。

23. 脱ヒドロキシル化粘土鉱物、セメント系材料、ケイ酸質材料および適宜そのほかの添加剤をオートクレーブ養生させてえられた反応生成物からなるセメント系生成物。

24. 繊維状材料、脱ヒドロキシル化粘土鉱物、セメント系材料、ケイ酸質材料および適宜そのほかの添加剤をオートクレーブ養生させてえられた反応生成物からなるセメント系生成物。

**【発明の詳細な説明】**セメント調合物技術分野

本発明はオートクレーブ養生されたセメント系材料製造用調合物、該調合物を用いるセメント系生成物およびそれから製造することができる成形品に関する。

背景技術

オートクレーブ養生されたセメント系材料は、一般に多種の建材を製造するために補強繊維と一緒にまたは該繊維を用いずに使用される。かかる建材の例としては無補強のオートクレーブエアレーションコンクリート（AAC）製の建築用ブロックおよびセルロースファイバー強化コンクリート（FRC）製のフラットシートまたは異形シートおよびFRCパイプがあげられる。

オートクレーブ養生されたセメント系生成物を製造するために用いられる代表的な原料は補強繊維（必要なばあい）、粉碎された砂、セメントおよび／または水と少量の添加剤である。しかし、従来、ポストプレス（post-press）された同等品と同じくらい水に不透過性のオートクレーブ養生されたセメント系の非加圧生成物をうることは困難であった。ポストプレスは生成物の形成後に行われる。

発明の目的

低い水透過性を有するオートクレーブセメント系生成

物をうることが望まれている。

発明の開示

第一の発明によれば、オートクレーブ養生されたセメント系生成物をうるための乾燥調合物であり、

セメント系材料；

ケイ酸質材料；および

脱ヒドロキシル化粘土鉱物

からなる調合物が提供される。

第二の発明によれば、オートクレーブ養生されたセメント系生成物をうるための水性調合物であり、

セメント系材料；

ケイ酸質材料；

脱ヒドロキシル化粘土鉱物；および

水

からなる調合物が提供される。

本明細書中にほかに記載がないばあい、重量%で示される値はすべて水の添加および加工前の乾燥材料の重量基準の調合物に関する。

ケイ酸質材料の量は、好ましくは10～80重量%、より好ましくは30～70重量%、とくに好ましくは40～65重量%である。ケイ酸質材料は、好ましくは粉碎された砂（シリカとしても知られる）または石英微粉末である。ケイ酸質材料の平均粒子径は、好ましくは1～50  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20～30  $\mu\text{m}$ である。

セメント系材料の量は、好ましくは10～80重量%、より好ましくは30～70重量%、とくに好ましくは35～50重量%である。セメント系材料は、好ましくは

セメントおよび／または石灰および／または石灰含有材料であり、ポルトランドセメント、消石灰、石灰またはそれらの混合物を含む。セメント系材料の平均粒子径は、好ましくは1～50  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20～30  $\mu\text{m}$ である。

脱ヒドロキシル化粘土鉱物としては、脱ヒドロキシル化カオリン（メタカオリンとしても知られる）、脱ヒドロキシル化ベントナイト、脱ヒドロキシル化モンモリロナイト、脱ヒドロキシル化イライト、脱ヒドロキシル化白雲母、脱ヒドロキシル化金雲母などを用いることができる。好ましくは脱ヒドロキシル化粘土鉱物はメタカオリンである。メタカオリン ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) は、450～800℃の温度範囲でカオリンを熱活性化（脱ヒドロキシル化）することによって生成される反応性ケイ酸アルミニウムポラゾンである。脱ヒドロキシル化粘土鉱物の量は、好ましくは0.25～30重量%、より好ましくは1～25重量%、とくに好ましくは2～12重量%である。脱ヒドロキシル化粘土鉱物の平均粒子径は、好ましくは1～50  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは4～8  $\mu\text{m}$ である。脱ヒドロ

キシル化粘土鉱物は純粋な形態でまたは未精製の形態であってもよく、脱ヒドロキシル化粘土鉱物とそのほかの成分が混じりあった未精製の天然粘土を含む。好適な天然粘土としては熱帯土およびラテライト土が含まれる。また黒色廃坑土、廃スレートなどの加工処理された天然粘土も適している。

前記調合物は繊維強化製品を製造しうる繊維状材料を含有することができる。好適な繊維状材料としては、ソフトウッドおよびハードウッドセルロースファイバーの

ようなセルロース、木材以外のセルロースファイバー、アスベスト、ミネラルウール、スチールファイバー、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ビスコース、ナイロン、PVC、PVA、レーヨンなどの合成ポリマー、ガラス、セラミックまたはカーボンがあげられるが、クラフト (K r a f t) プロセスにより製造されたセルロースファイバーが好ましい。繊維状材料の含有量は、好ましくは0~25重量%、より好ましくは2~16重量%、とくに好ましくは5~12重量%である。セルロースファイバーを使用するばあい、好ましくはセルロースファイバーを0~800カナダ規格ろ水度 (C S F)、より好ましくは200~500 C S Fに精製する。

前記調合物は、そのほかの添加剤、例えば、金属酸化物および水酸化物、無機酸化物、水酸化物およびクレーなどのフィラー、マグネサイトなどの難燃剤、増粘剤、シリカヒューム、アモルファスシリカ、着色剤、顔料、防水剤、減水剤、硬化調節剤、硬化剤、ろ過助剤、可塑剤、分散剤、発泡剤、凝集剤、防水剤、密度調節剤またはそのほかの加工助剤を0~40 wt %含有することができる。

第三の発明によれば、オートクレーブ養生されたセメント系生成物をうる方法であり、

セメント系材料、ケイ酸質材料、脱ヒドロキシル化粘土鉱物および適宜そのほかの添加剤を水に添加してスラリーを形成し；

スラリーを脱水することによって未養生成形品を成形し；

適宜該成形品をプレスし；

成形品をオートクレーブ中で養生させる；

工程からなる方法が提供される。

未養生成形品は、成形後プレス法を用いるかまたは用いないで従来の数多の方法、例えば、ハシェック (H a t s c h e k) シート法、マッツァー (M a z z a) パイプ法、マグナーニ (M a g n a n i) シート法、射出成形、押出し、手動レイアップ、モールドイング、キャストイング、フィルタープレス、フローオンマシーン、ロール成形などのうちのいずれかにより水性スラリーから成形されてもよい。成形後、好ましくは未養生成形品は短時間、好ましくは0～30時間予備養生し、ついで好ましくは蒸気圧容器中において好ましくは120～200℃で3～30時間、とくに好ましくは24時間未満オートクレービングして養生する。養生時間および温度は調合物、製造プロセスおよび成形品の形状によって選択される。

第四の発明によれば、脱ヒドロキシル化粘土鉱物、セメント系材料、ケイ酸質材料および適宜そのほかの添加剤をオートクレーブ養生させてえられた反応生成物からなるセメント系生成物が提供される。

第五の発明によれば、繊維状材料、脱ヒドロキシル化粘土鉱物、セメント系材料、ケイ酸質材料および適宜そのほかの添加剤をオートクレーブ養生させてえられた反応生成物からなるセメント系生成物が提供される。

脱ヒドロキシル化粘土鉱物を調合物中に添加してオートクレーブ養生させた生成物を製造することによって該生成物の強度および靱性を改良することができ、水透過

性および吸湿的な水分移動を低下させることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明を以下の実施例を参照して好ましい態様によって説明する。

実施例2～6および実施例8において、サンプルの表面に1.2m高さのチューブを接着し、所定の高さまでチューブ内に水を入れ、対照と比較し、水の落下速度を測定することによって水透過性を測定する。

炭酸化水分移動は、被測定物（つまり、フィルターパッド）に二酸化炭素ガス



を通して測定される。

曲げ靱性は、最大荷重点までサンプルによって吸収される体積単位当たりの全エネルギーである。

#### 実施例 1

##### 無補強セメント／シリカマトリックスにおけるメタカオリンの使用

ベンチスケール試験を行った。オフホワイトセメント基準で標準の立方体状、棒状およびディスク状の無補強セメント／シリカサンプルをポストプレスせず従来の手順に従って製造し（調合物 1）、試験の対照として用いた。また本発明の 2 種類の調合物をポストプレスせず製造した（調合物 2 および 3）。調合物 2 および 3 において、シリカのうちのいくらかに代わるものとしてメタカオリンを加えた。各調合物の成分および量を表 1 a に示す。セメントはオフホワイトセメントで、通常の灰色の汎用セメントより大きな反応性を有する。サンプルはすべて 180℃で 8 時間オートクレーブ養生させた。

表 1 a

調合物	オフホワイトセメント	シリカ	メタカオリン
1	40.0 重量%	60.0 重量%	0.0 重量%
2	40.0 重量%	58.5 重量%	1.5 重量%
3	40.0 重量%	57.0 重量%	3.0 重量%

表 1 b

調合物	1	2	3
メタカオリン添加量、重量%	0	1.5	3.0
立方体状サンプルの圧縮強度、MPa	110	99	91
棒状サンプルの非炭酸化水分移動、%	0.25	0.21	0.21
ディスク状サンプルの乾燥質量損失、%/1 時間	6.2	5.3	4.8

測定された平均物性と乾燥率を表 1 b に示す。乾燥率はディスクを一定質量に

達するまで水中で飽和させ、ディスクを55℃で1時間オープン中において強制通風下乾燥させ、乾燥によって失われた（水の）質量を測定することによってえられた。

表1bから、本発明によって調合されたマトリックス（調合物2および3）は低い乾燥率、すなわち高い耐水透過性を示すことがわかる。さらに本発明の調合物の非炭酸化水分移動が低下する。観測された圧縮強度はすべて十分に85MPaを超え、実際の生成物性能にとって適度であると考えられる。

## 実施例2

### セルロースファイバー強化コンクリート製フィルターパッドにおけるメタカオリンの使用

ベンチスケール試験を行った。セメント：シリカ比が40：60（重量基準）のセルロースファイバー強化コンクリート製フィルターパッドをポストプレスせずに従来の手順に従ってえた。調合物4は試験の対照として用いた。つぎにメタカオリンをマトリックスに加えて本発明の2種類の調合物をえた（調合物5および6）。各調合物の成分および量を表2aに示す。サンプルはすべて180℃で8時間オートクレーブ養生させた。

表2a

調合物	セルロース	セメント	シリカ	メタカオリン	難燃剤
4	8.0 重量%	35.2重量%	52.8重量%	0 重量%	4.0 重量%
5	8.0 重量%	36.8重量%	53.2重量%	2.0 重量%	0 重量%
6	8.0 重量%	36.8重量%	51.2重量%	4.0 重量%	0 重量%

表 2 b

調合物	4	5	6
セルロースのろ水度、CSF	450	450	450
メタカオリンの添加量、重量%	0	2.0	4.0
飽和曲げ強度、MPa	11.8	11.9	12.6
飽和ヤング率、GPa	2.9	2.6	3.4
飽和曲げ靱性、KJ/m <sup>3</sup>	11.0	11.5	11.4
非炭酸化水分移動、%	0.17	0.19	0.19
炭酸化水分移動、%	0.43	0.45	0.47
水透過率、ml/hr	1.00	0.50	0.38
絶対乾燥密度、kg/m <sup>3</sup>	1270	1270	1270

えられた平均測定物性および水透過率（1m高さの水柱を使用）を表2bに示す。本発明に従ってえられたフィルターパッド（調合物5および6）は、ほかの物性に悪影響をあたえることなしに改良された耐水透過性を示す。

### 実施例3

#### セルロースのろ水度が水透過性低下効果にあたえる影響

ベンチスケール試験を行った。調合物としては2種類の異なったバル برو水度を有するセルロースを含有する調合物を用いて従来の手順によってポストプレスせずにフィルターパッドを製造した。調合物7および9は試験の対照として用いた。調合物8および10は本発明にしたがって調合され、2重量%のメタカオリンを含有する。各調合物の成分および量を表3aに示す。サンプルはすべて180℃で8時間オートクレーブ養生させた。

表3a

調合物	セルロース	セメント	シリカ	メタカオリン	難燃剤
7	8.0 重量%	35.2重量%	52.8重量%	0 重量%	4.0 重量%
8	8.0 重量%	36.8重量%	53.2重量%	2.0 重量%	0 重量%
9	8.0 重量%	35.2重量%	52.8重量%	0 重量%	4.0 重量%
10	8.0 重量%	36.8重量%	53.2重量%	2.0 重量%	0 重量%

表3b

調合物	7	8	9	10
セルロースのろ水度、CSF	450	450	141	141
メタカオリンの添加量、重量%	0	2.0	0	2.0
飽和曲げ強度、MPa	11.8	11.9	10.5	11.3
飽和ヤング率、GPa	2.9	2.6	3.5	4.3
飽和曲げ靱性、KJ/m <sup>3</sup>	11.0	11.5	5.1	4.9
非炭酸化水分移動、%	0.17	0.19	0.18	0.22
炭酸化水分移動、%	0.43	0.45	0.42	0.36
水透過率、ml/hr	1.00	0.50	0.71	0.47
絶対乾燥密度、kg/m <sup>3</sup>	1270	1270	1270	1250

物性および水透過率を表3bに示す。調合物7、8、9および10の結果を比較することによって、本発明によって製造されたフィルターパッド（調合物8および10）は調べられた両方のパルプろ水度レベルに対して改良された耐水透過性を示すことがわかる。

#### 実施例4

##### メタカオリンの添加方法が透過性に与える影響

ペンチスケール試験を行った。ポストプレスせずに従来の手順にしたがってフィルターパッドをえた。調合物11および13は試験の対照として用いた。本発明の調合物12および14は2種類の異なった添加方法によって2.0重量%のレベルのメタカオリンを含有させた。すなわち(i)マトリックスミックスに添加する方法（調合物12）および(ii)固形分の仕込み前にセルロースファイ

バーに添加する方法（調合物14）で、それによってファイバーは効率的にメタカオリンでプレコーティングされる。各調合物の成分および量を表4aに示す。サンプルはすべて180℃で8時間オートクレーブ養生させた。

表4a

調合物	セルロース	セメント	シリカ	メタカオリン	離燃剤
11	8.0 重量%	35.2重量%	52.8重量%	0 重量%	4.0 重量%
12	8.0 重量%	36.8重量%	53.2重量%	2.0 重量%	0 重量%
13	8.0 重量%	35.2重量%	52.8重量%	0 重量%	4.0 重量%
14	8.0 重量%	36.8重量%	53.2重量%	2.0 重量%	0 重量%

表4b

調合物	11	12	13	14
セルロースのろ水度、CSF	450	450	390	390
メタカオリンの添加量、重量%	—	2	—	2
メタカオリンの添加方法	—	マトリックス ミックスに添加	—	ファイバー コーティング
飽和曲げ強度、MPa	11.8	11.9	11.1	12.5
飽和ヤング率、GPa	2.9	2.6	3.6	3.9
飽和曲げ靱性、KJ/m <sup>3</sup>	11.0	11.5	6.3	6.6
非炭酸化水分移動、%	0.17	0.19	0.15	0.19
炭酸化水分移動、%	0.43	0.45	0.43	0.43
水透過率、ml/hr	1.00	0.50	1.00	0.43
絶対乾燥密度、kg/m <sup>3</sup>	1270	1270	1330	1270

表4bに示された物性および透過率により、本発明に従って製造されたフィルターパッド（調合物12および14）は2種類のメタカオリン添加方法に対して改良された耐水透過性を示すことがわかる。

#### 実施例5

#### メタカオリン添加が靱性および水分移動にあたえる影響

ベンチスケール試験を行った。ポストプレスせずに従来の手順を用いてフィルターパッドを製造した。調合物15は試験の対照として用いた。セメントの量を

維持しながらシリカに代えてマトリックス中にメタカオリンを加えて、本発明に従って調合物16および17をえた。対照ではシリカ：セメント重量比を50：50とし、各調合物の成分および量を表5aに示す。サンプルはすべて180℃で8時間オートクレープ養生させた。

表5a

調合物	セルローズ	セメント	シリカ	メタカオリン
15	8.0 重量%	46.0重量%	46.0重量%	0 重量%
16	8.0 重量%	46.0重量%	44.0重量%	2.0 重量%
17	8.0 重量%	46.0重量%	36.0重量%	10.0重量%

表5b

調合物	15	16	17
セルローズのろ水度、CSF	465	357	465
メタカオリンの添加量、重量%	0%	2.0%	10.0%
飽和曲げ強度、MPa	14.6	13.8	12.2
飽和ヤング率、GPa	3.4	3.5	3.1
飽和曲げ靱性、KJ/m <sup>3</sup>	8.8	7.8	11.7
非炭酸化水分移動、%	0.20	0.20	0.18
炭酸化水分移動、%	0.52	0.49	0.46
水透過率、ml/hr	0.51	0.41	0.23
絶対乾燥密度、kg/m <sup>3</sup>	1300	1320	1290

物性値および透過抵抗値を表5bに示す。調合物15、16および17の結果を比較することにより、本発明に従って製造されたフィルターパッド（調合物16および17）が改良された耐水透過性を示すことがわかる。メタカオリンの添加レベルが10重量%で（調合物17）、飽和曲げ靱性が著しく改良され、ポスト炭酸化およびプレー炭酸化水分移動が低下する。

# メタカオリンおよび石灰の添加が靱性および水分移動に与える影響

ベンチ試験を行った。ポストプレスせずに従来の手順に従ってフィルターパッドをえた。調合物18は試験の対照として用いた。相対重量比1:2のメタカオリンおよび消石灰をマトリックスに加えて、調合物19および20を本発明に従って調製した。試験の対照としての調合物および本発明の調合物の両方においてセメント:シリカ比50:50を維持した。各調合物の成分および量を表6aに示す。サンプルはすべて180℃で8時間オートクレーブ養生させた。

表6a

調合物	セルロース	セメント	シリカ	メタカオリン	石灰
18	8.0 重量%	46.0重量%	46.0重量%	0 重量%	0 重量%
19	8.0 重量%	38.5重量%	38.5重量%	5.0 重量%	10.0重量%
20	8.0 重量%	34.8重量%	34.8重量%	7.5 重量%	15.0重量%

表6b

調合物	18	19	20
セルロースのろ水度、CSF	266	266	266
メタカオリンの添加量、重量%	0	5.0	7.5
飽和曲げ強度、MPa	13.5	11.6	9.6
飽和ヤング率、GPa	4.25	3.0	2.5
飽和曲げ靱性、KJ/m <sup>3</sup>	5.2	9.6	9.2
非炭酸化水分移動、%	0.21	0.18	0.15
炭酸化水分移動、%	0.45	0.42	0.40
水透過率、ml/hr	0.21	0.21	0.30
絶対乾燥密度、kg/m <sup>3</sup>	1310	1270	1240

物性値および透過抵抗値を表6bに示す。表から明らかなように、本発明によって製造されたフィルターパッド（調合物19および20）のポスト-炭酸化およびプレー炭酸化水分移動は低下する。さらに曲げ靱性も改良される。このことは絶対乾燥密度の明らかな低下および曲げ強度とヤング率の予期された以上の低下と関係する。

## 実施例7

メタカオリン添加が低密度複合物に与える影響

ペンチスケール試験を行った。フィルターパッドはすべて密度を低下させ、オートクレーピングを安定させるための添加物を含有し、ポストプレスせずに従来の手順を用いて製造した。調合物21および23は試験の対照として用いた。セメント：シリカ比を維持しながらシリカとセメントに代えてマトリックス中にメタカオリンを加えて、本発明に従って調合物22および24を調製し

た。各調合物の成分および量を表7aに示す。サンプルはすべて180℃で8時間オートクレーブ養生させた。

表7a

調合物	セルロース	セメント	シリカ	メタカオリン	添加剤
21	11.3重量%	31.5重量%	47.3重量%	0重量%	10.0重量%
22	11.3重量%	30.4重量%	45.7重量%	2.7重量%	10.0重量%
23	11.3重量%	27.5重量%	41.3重量%	0重量%	20.0重量%
24	11.3重量%	25.3重量%	38.0重量%	5.4重量%	20.0重量%

表7b

調合物	21	22	23	24
セルロースのろ水度、CSF	380	380	380	380
メタカオリンの添加量、重量%	0	2.7	0	5.4
飽和曲げ強度、MPa	6.7	6.1	4.8	5.7
飽和曲げ靱性、KJ/m <sup>3</sup>	10.5	12.6	9.6	10.2
非炭酸化水分移動、%	0.25	0.19	0.26	0.23
炭酸化水分移動、%	0.40	0.44	0.45	0.64
炭酸化収縮、%	0.20	0.15	0.14	0.12
透過ファクタ	241	138	138	47
密度、kg/m <sup>3</sup>	884	1016	913	923

物性値および透過ファクタの値を表7bに示す。透過ファクタは加圧水を透過性試験室中のサンプルに無理やり通させる速度の割合的な指標である。値が低い



ほど水透過性は低い。表から明らかなように、本発明に従って作製されたフィルターパッド（調合物22および24）

は非炭酸化水分移動、炭酸化収縮値および水透過性のいずれも低下する。さらにメタカオリンの添加により、曲げ靱性が改良され（調合物22）、曲げ強度が大きくなる（調合物24）。

#### 実施例8

#### セルロースファイバー強化セメント系複合物におけるセメントに代えてのメタカオリンの使用

フルスケール試験を行った。セルロースファイバー強化セメント系シート（6mm厚）をハシエック法を用いて作製した。調合物25は試験の対照として用いた。つぎにセメントの一部に代えてマトリックス中にメタカオリンを加えて本発明の2種類の調合物をえた（調合物26および27）。各調合物の成分および量を表8aに示す。シートはすべて180℃で8時間オートクレーブ養生させた。

表8a

調合物	セルロース	セメント	シリカ	メタカオリン	顔料	難燃剤
25	8.0w重量%	35重量%	60重量%	0.0w重量%	4.0w重量%	4.0w重量%
26	7.0w重量%	29重量%	54重量%	6.0w重量%	4.0w重量%	0.0w重量%
27	7.0w重量%	25重量%	58重量%	6.0w重量%	4.0w重量%	0.0w重量%

表 8 b

調合物	2 5	2 6	2 7
セルロースのろ水度、CSF	4 5 0	4 5 0	4 5 0
メタカオリンの添加量、重量%	0. 0	6. 0	6. 0
飽和曲げ強度、MPa	1 2. 4 7	1 2. 3 0	1 2. 4 0
飽和曲げ靱性、KJ/m <sup>3</sup>	1 2. 5 0	1 0. 5 0	9. 5 0
非炭酸化水分移動、%	0. 1 7	0. 1 5	0. 1 5
水透過率、ml/hr	1. 1 3	0. 6 7	0. 5 4
飽和ヤング率、GPa	4. 5 4	5. 0 7	5. 1 5
絶対乾燥密度、kg/m <sup>3</sup>	1 4 0 0	1 4 4 0	1 4 0 0

調合物 2 5、2 6 および 2 7 について結果の比較を表 8 b に示す。セメントに代えてメタカオリンを加えて本発明に従って作製したセルロースファイバー強化シート（調合物 2 6 および 2 7）は、調合物 2 5 を用いて作製したシートに比べて同等の飽和曲げ強度といちじるしく低い水透過率を示すことがわかる。さらに非炭酸化水分移動が低下することも観察される。本実施例によりえられた結果により、上述の添加レベルにおいて、メタカオリンはセメントが不十分な複合物の強度に寄与し、あわせて複合物の透過率と水分移動の低下に寄与することがわかる。

実施例により実証された本発明の調合物を用いて、プレスせずにえられた生成物により実証された水透過性の低下を示す値は、通常は、密度の増加を伴う調合物のポストプレス工程を追加することによってのみえられる値である。ポストプレスは看取できる水透過性の低下をさらにすすめるものと考えられる。

さらに実施例からわかるように、メタカオリンの添加はオートクレーブ複合物の非炭酸化およびポスト炭酸化水分移動の低下をもたらし、また炭酸化収縮を低下させるばあいがある。マトリックス形成材料に添加剤としてメタカオリンを存在させるばあい、オートクレーブ複合物の曲げ靱性（曲げ試験サンプルを破壊させるのに要するエネルギー）も改良される。

本発明の調合物は内装および外装用のオートクレーブ養生されたセメント系生

成物の製造に好適である。

本発明は選択された実施例についてのみ記載したが、ほかの多数の形態により実施してもよいことは当業者の認めるところのものである。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1997年9月30日

【補正内容】

#### 発明の開示

第一の発明によれば、オートクレーブ養生されたセメント系生成物をうるための乾燥調合物であり、

ポルトランドセメント；

ケイ酸質材料；および

脱ヒドロキシル化粘土鉱物

からなる調合物が提供される。

第二の発明によれば、オートクレーブ養生されたセメント系生成物をうるための水性調合物であり、

ポルトランドセメント；

ケイ酸質材料；

脱ヒドロキシル化粘土鉱物；および

水

からなる調合物が提供される。

本明細書中にほかに記載がないばあい、重量％で示される値はすべて水の添加および加工前の乾燥材料の重量基準の調合物に関する。

ケイ酸質材料の量は、好ましくは10～80重量％、より好ましくは30～70重量％、とくに好ましくは40～65重量％である。ケイ酸質材料は、好ましくは粉碎された砂（シリカとしても知られる）または石英微粉末である。ケイ酸質材料の平均粒子径は、好ましくは1～50 $\mu$ m、より好ましくは20～30 $\mu$ mである。

ポルトランドセメントの量は、好ましくは10～80重量％、より好ましくは30～70重量％、とくに好ましくは35～50重量％である。ポルトランドセメントの平均粒子径は、好ましくは1～50 $\mu$ m、より好ましくは20～30 $\mu$ mである。

脱ヒドロキシル化粘土鉱物としては、脱ヒドロキシル化カオリン（メタカオリンとしても知られる）、脱ヒドロキシル化ベントナイト、脱ヒドロキシル化モンモリロナイト、脱ヒドロキシル化イライト、脱ヒドロキシル化白雲母、脱ヒドロキシル化金雲母などを用いることができる。好ましくは脱ヒドロキシル化粘土鉱物はメタカオリンである。メタカオリン ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) は、450～800℃の温度範囲でカオリンを熱活性化（脱ヒドロキシル化）することによって生成される反応性ケイ酸アルミニウムボラゾンである。脱ヒドロキシル化粘土鉱物の量は、好ましくは0.25～30重量%、より好ましくは1～25重量%、とくに好ましくは2～12重量%である。脱ヒドロキシル化粘土鉱物の平均粒子径は、好ましくは1～50  $\mu m$ 、より好ましくは4～8  $\mu m$ である。脱ヒドロキシル化粘土鉱物は純粋な形態でまたは未精製の形態であってもよく、脱ヒドロキシル化粘土鉱物とそのほかの成分が混じりあった未精製の天然粘土を含む。好適な天然粘土としては熱帯土およびラテライト土が含まれる。また黒色廃坑土、廃スレートなどの加工処理された天然粘土も適している。

前記調合物は繊維強化製品を製造しうる繊維状材料を含有することができる。好適な繊維状材料としては、ソフトウッドおよびハードウッドセルロースファイバーのようなセルロース、木材以外のセルロースファイバー、アスベスト、ミネラルウール、スチールファイバー、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ビスコース、ナイロン、PVC、PVA、レーヨンなどの合成ポリマー、ガ

ラス、セラミックまたはカーボンがあげられるが、クラフト (Kraft) プロセスにより製造されたセルロースファイバーが好ましい。繊維状材料の含有量は、好ましくは0～25重量%、より好ましくは2～16重量%、とくに好ましくは5～12重量%である。セルロースファイバーを使用するばあい、好ましくはセルロースファイバーを0～800カナダ規格の水度 (CSF)、より好ましくは200～500CSFに精製する。

前記調合物は、そのほかの添加剤、例えば、金属酸化物および水酸化物、無機酸化物、水酸化物およびクレーなどのフィラー、マグネサイトなどの難燃剤、増

粘剤、シリカヒューム、アモルファスシリカ、着色剤、顔料、防水剤、減水剤、硬化調節剤、硬化剤、ろ過助剤、可塑剤、分散剤、発泡剤、凝集剤、防水剤、密度調節剤またはそのほかの加工助剤を0～40wt%含有することができる。

第三の発明によれば、オートクレーブ養生されたセメント系生成物をうる方法であり、

ポルトランドセメント、ケイ酸質材料、脱ヒドロキシル化粘土鉱物および適宜そのほかの添加剤を水に添加してスラリーを形成し；

スラリーを脱水することによって未養生成形品を成形し；

適宜該成形品をプレスし；

成形品をオートクレーブ中で養生させる；

工程からなる方法が提供される。

未養生成形品は、成形後プレス法を用いるかまたは用いないで従来の数多の方法、例えば、ハシェック (H a

t s c h e k) シート法、マッツァー (M a z z a) パイプ法、マグナーニ (M a g n a n i) シート法、射出成形、押出し、手動レイアップ、モールドイング、キャスティング、フィルタープレス、フローオンマシーン、ロール成形などのうちのいずれかにより水性スラリーから成形されてもよい。成形後、好ましくは未養生成形品は短時間、好ましくは0～30時間予備養生し、ついで好ましくは蒸気圧容器中において好ましくは120～200℃で3～30時間、とくに好ましくは24時間未満オートクレービングして養生する。養生時間および温度は調合物、製造プロセスおよび成形品の形状によって選択される。

第四の発明によれば、脱ヒドロキシル化粘土鉱物、セメント系材料、ケイ酸質材料および適宜そのほかの添加剤をオートクレーブ養生させてえられた反応生成物からなるポルトランドセメントが提供される。

第五の発明によれば、繊維状材料、脱ヒドロキシル化粘土鉱物、セメント系材料、ケイ酸質材料および適宜そのほかの添加剤をオートクレーブ養生させてえられた反応生成物からなるポルトランドセメントが提供される。

脱ヒドロキシル化粘土鉱物を調合物中に添加してオートクレーブ養生させた生

成物を製造することによって該生成物の強度および靱性を改良することができ、水透過性および吸湿的な水分移動を低下させることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明を以下の実施例を参照して好ましい態様によって説明する。

実施例2～6および実施例8において、サンプルの表面に1.2m高さのチューブを接着し、所定の高さまでチューブ内に水を入れ、対照と比較し、水の落下速度を測定することによって水透過性を測定する。

炭酸化水分移動は、被測定物（つまり、フィルターパッド）に二酸化炭素ガスを通して測定される。

曲げ靱性は、最大荷重点までサンプルによって吸収される体積単位当たりの全エネルギーである。

#### 実施例1

##### 無補強セメント／シリカマトリックスにおけるメタカオリンの使用

ベンチスケール試験を行った。オフホワイトセメント基準で標準の立方体状、棒状およびディスク状の無補強セメント／シリカサンプルをポストプレスせず従来の手順に従って製造し（調合物1）、試験の対照として用いた。

#### 請求の範囲

1. ポルトランドセメント；  
ケイ酸質材料；および  
脱ヒドロキシ化粘土鉱物  
からなり、オートクレーブ養生されたセメント系生成物の製造用乾燥調合物。
2. ケイ酸質材料が乾燥調合物の合計重量基準で10～80重量％存在する請求の範囲第1項記載の調合物。
3. ケイ酸質材料が粉碎された砂または石英微粉末である請求の範囲第1項または第2項記載の調合物。
4. ケイ酸質材料が1～50 $\mu$ mの平均粒子径を有する請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の調合物。

5. セメント系材料が乾燥調合物の合計重量基準で10～80重量%存在する請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の調合物。

6. セメント系材料が1～50  $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の調合物。

7. 脱ヒドロキシル化粘土鉱物が脱ヒドロキシル化カオリン、脱ヒドロキシル化ベントナイト、脱ヒドロキシル化モンモリロナイト、脱ヒドロキシル化白雲母または脱ヒドロキシル化金雲母である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の調合物。

8. 脱ヒドロキシル化粘土鉱物が脱ヒドロキシル化カオリンである請求の範囲第7項記載の調合物。

9. 脱ヒドロキシル化粘土鉱物が乾燥調合物の合計重量基準で0.25～30重量%存在する請求の範囲第1

項～第8項のいずれかに記載の調合物。

10. 脱ヒドロキシル化粘土鉱物が1～50  $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の調合物。

11. 繊維状材料をさらに含有する請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の調合物。

12. 繊維状材料がセルロース、アスベスト、ミネラルウール、スチールファイバー、合成ポリマー、ガラス、セラミックまたはカーボンから選ばれるものである請求の範囲第11項記載の調合物。

13. 繊維状材料が0～800CSFのろ水度を有するセルロースである請求の範囲第12項記載の調合物。

14. 乾燥調合物の合計重量基準で25重量%までの量の繊維状材料が存在する請求の範囲第11項～第13項のいずれかに記載の調合物。

15. 無機酸化物、無機水酸化物、無機粘土、金属酸化物、金属水酸化物、難燃剤、増粘剤、シリカヒューム、アモルファスシリカ、着色剤、顔料、防水剤、減水剤、硬化調節剤、硬化剤、ろ過助剤、可塑剤、分散剤、発泡剤、凝集剤、防水剤、密度調節剤またはほかの加工助剤から選ばれたそのほかの添加剤のうちの少な



くとも1種をさらに含有する請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の調合物。

16. ポルトランドセメント；

ケイ酸質材料；

脱ヒドロキシル化粘土鉱物；

水；および

適宜そのほかの添加剤からなり、オートクレーブ養生

されたセメント系生成物の製造用水性調合物。

17. オートクレーブ養生されたセメント系生成物を形成する方法であり、

ポルトランドセメント、ケイ酸質材料、脱ヒドロキシル化粘土鉱物および適宜そのほかの添加剤を水に添加してスラリーを生成し；

スラリーを脱水して未養生成形品を成形し；

適宜成形品をプレスし；そして

オートクレーブ中で成形品を養生させる方法。

18. 該生成物がさらに繊維状材料を含有する請求の範囲第17項記載の方法。

19. 該未養生成形品が成形後プレスを用いるかまたは用いずにハシエックシート法、マツァーパイプ法、マグナーニシート法、射出成形、押出し、手動レイアップ、モールディング、キャスティング、フィルタープレス、フローオンマシンまたはロール成形のうちの少なくとも一つの方法によってスラリーから形成されたものである請求の範囲第17項または第18項記載の方法。

20. 該未養生成形品を養生前に予備養生する請求の範囲第17項～第19項のいずれかに記載の方法。

21. 該成形品を蒸気加圧された容器内において120～200℃で3～30時間オートクレービングによって養生させる請求の範囲第17項～第20項のいずれかに記載の方法。

22. 脱ヒドロキシル化粘土鉱物、ポルトランドセメント、ケイ酸質材料および適宜そのほかの添加剤をオートクレーブ養生させてえられた反応生成物からなるセメン


ト系生成物。

23. 繊維状材料、脱ヒドロキシ化粘土鉱物、ポルトランドセメント、ケイ酸質材料および適宜そのほかの添加剤をオートクレープ養生させてえられた反応生成物からなるセメント系生成物。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/AU 96/00522

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int Cl <sup>6</sup> : C04B 14/10, 20/04, 28/02, 22/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C04B 14/10, 20/04, 28/02, 22/08, 31/20, 31/40, 13/00, 7/355		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched AU: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DERWENT, CAS		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 4104919 A (VEIT DENNERT KG) 20 August 1992 see whole document	1-13, 23-24
X	Derwent Abstract Accession No. 85-091806/15 Class L02 SU 1114646 A (MARIISK POLY) 23 September 1984	17-20, 22-24
X	Derwent Abstract Accession No. 27516B/14 Class L02 SU 607813 A (BUILDING MAT CONS) 25 April 1978	1-13, 23-24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 28 October 1996		Date of mailing of the international search report 14.11.1996
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN INDUSTRIAL PROPERTY ORGANISATION PO BOX 200 WODEN ACT 2606 AUSTRALIA Facsimile No.: (06) 285 3929		Authorized officer  J. DEUIS Telephone No.: (06) 283 2146

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/AU 96/00522

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AU 40398/93 (HUELS TROISDORF AG) 28 October 1993 see whole document	17-18, 20-23
X	Derwent Abstract Accession No. 92327B/15 Class L02 SU 655678 A (BELGOROD CON- MAT) 8 April 1979	1-13, 17, 23- 24
X	FR 2248246 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 16 May 1975 see whole document	17, 23-24

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International Application No.  
**PCT/AU 95/08522**

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Member			
DE	4104919				
SU	1114646				
SU	607813				
AU	40398/93	WO	9321126	DE	4236855
		DE	4212229	JP	7506326
SU	655678				
FR	2248246				
					END OF ANNEX

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 14:10)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, U G), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, I S, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, S D, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN

(72)発明者 デュセリス、スチーブン アルフレッド  
オーストラリア連邦、2148 ニューサウス  
ウェールズ州、キングズパーク、ブラケッ  
ト ストリート 2

(72)発明者 グリーソン、ジェイムズ アルバート  
オーストラリア連邦、2220 ニューサウス  
ウェールズ州、ハーストビル、キャリント  
ン アベニュー 2/53

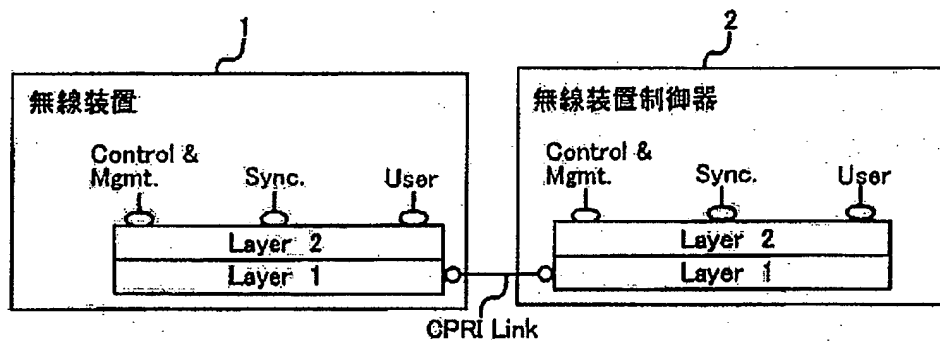
(72)発明者 クリメッシュ、ダニエル シモン  
オーストラリア連邦、2195 ニューサウス  
ウェールズ州、レーケンバ、コリン スト  
リート 5/72

(72)発明者 スローン、ブライアン バトリック  
オーストラリア連邦、2146 ニューサウス  
ウェールズ州、オールドトゥーンガビー、  
ノッティンガム ストリート 14

(72)発明者 スティット、デーヴィッド マルコム  
オーストラリア連邦、2067 ニューサウス  
ウェールズ州、チャトウッド、グレヴィル  
ストリート 14

【書類名】 図面

【図1】



【図2】

